

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 608 888 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94101224.7**

(51) Int. Cl.⁵: **C08K 5/521, C09D 183/10,
C08L 83/04, C09D 183/04**

(22) Anmeldetag: **27.01.94**

(30) Priorität: **28.01.93 DE 4302393**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.08.94 Patentblatt 94/31

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE DK ES FR GB IT NL SE

(71) Anmelder: **WACKER-CHEMIE GMBH**
Hanns-Seidel-Platz 4
D-81737 München(DE)

(72) Erfinder: **Patrick, Ekkehard, Dr.**

Hochgernweg 1
D-84504 Burgkirchen(DE)
Erfinder: **Göblmeier, Walter**
Dorfstrasse 18 a
D-84329 Rogglfing(DE)
Erfinder: **Eck, Herbert, Dr.**
Burg 11
D-84489 Burghausen(DE)
Erfinder: **Fleischmann, Gerald, Dr.**
Carl-Bosch-Strasse 3
D-84489 Burghausen(DE)

(54) **Zu Elastomeren vernetzende Organopolysiloxanmassen.**

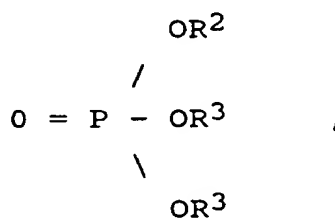
(57) Es werden neue zu Elastomeren vernetzende Massen beschrieben, enthaltend

- (1) kondensationsfähige Endgruppen aufweisendes Diorganopolysiloxan, das Mischpolymerisat aus aliphatische Mehrfachbindungen aufweisenden Monomeren, vorzugsweise Styrol und n-Butylacrylat, enthält, das durch Mischpolymerisation von aliphatische Mehrfachbindungen aufweisenden Monomeren, vorzugsweise Styrol und n-Butylacrylat, mittels freier Radikale in Gegenwart von Diorganopolysiloxan erzeugt wurde,
(2) Silan der allgemeinen Formel



wobei R und R¹ die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, x 0 oder 1 bedeutet, oder dessen Oligomer und

(3) Phosphorsäureester der allgemeinen Formel



wobei R² Wasserstoff oder einen leicht abspaltbaren Rest bedeutet,

R³ gleich oder verschieden ist und einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls halogeniert und/oder durch eine oder mehrere Gruppen der Formeln -O-, -S-, -C(O)O-, -N=, -NR⁵- und -SiR₂- unterbrochen ist, bedeutet oder einen leicht abspaltbaren Rest bedeutet, oder die beiden Reste R³ zusammen einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest darstellen und R⁵ die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

EP 0 608 888 A1

Die Erfindung betrifft zu Elastomeren vernetzende Massen auf Grundlage von Diorganopolysiloxan und deren Verwendung.

Zu Elastomeren vernetzende Massen, enthaltend

(1) kondensationsfähige Endgruppen aufweisendes Diorganopolysiloxan,

(2) je Molekül mindestens drei hydrolysierbare Gruppen aufweisendes Silan und

(3) Katalysatoren auf Basis zinnhaltiger Verbindungen, wie Dibutylzinndilaurat,

sind bekannt. Hierzu sei auf Chemistry and Technology of Silicones, Walter Noll, Academic Press, Inc., 1968, Seiten 395 bis 397, verwiesen. Zinnkatalysatoren haben den Nachteil toxisch zu sein, was nicht immer erwünscht ist.

In US-A 4,147,855 sind unter Ausschluß von Wasser lagerfähige, bei Zutritt von Wasser bei Raumtemperatur zu Elastomeren vernetzende Massen beschrieben, die kondensationsfähige Endgruppen aufweisendes Diorganopolysiloxan, Aminosilan oder Ketoximosilan und Phosphorsäureester enthalten, wobei die Verwendung von sauren Phosphorsäureestern, also solchen mit Hydroxylgruppen, in Mengen, die über diejenige Menge hinausgehen, die durch die bei der Vernetzung freiwerdenden basischen Stickstoffverbindungen neutralisiert werden, ausgeschlossen ist. In US-A 4,147,855 ist beschrieben, daß die sauren Phosphorsäureester den Nachteil aufweisen, einen Abbau der Polymere zu bewirken. Aus US-A 4,147,855 ist weiterhin zu entnehmen, daß Elastomere mit einem niedrigen Spannungswert bei Dehnung, der insbesondere bei Fugendichtungen erwünscht ist, erhalten werden.

Aus EP-A 246 651 sind vernetzbare Zusammensetzungen bekannt, die kondensationsfähige Endgruppen aufweisendes Organopolysiloxan, Tri- oder Tetraalkoxysilan oder deren Oligomere und Silylester der Phosphorsäure enthalten. Es werden Elastomere erhalten, die auf den Unterlagen, auf denen sie aufgebracht wurden, gut haften. Die Festigkeit dieser Elastomere ist jedoch für Beschichtungen, die mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt sind, nicht ausreichend.

Es bestand die Aufgabe, zu Elastomeren vernetzende Massen auf Grundlage von Diorganopolysiloxan bereitzustellen, die keine toxischen Härtungskatalysatoren, wie Zinnkatalysatoren, enthalten, Elastomere mit einem hohen Spannungswert bei Dehnung ergeben und sich zur Herstellung von Beschichtungen eignen. Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind zu Elastomeren vernetzende Massen, enthaltend

(1) kondensationsfähige Endgruppen aufweisendes Diorganopolysiloxan, das Mischpolymerisat aus aliphatische Mehrfachbindungen aufweisenden Monomeren enthält, das durch Mischpolymerisation von aliphatische Mehrfachbindungen aufweisenden Monomeren mittels freier Radikale in Gegenwart von Diorganopolysiloxan erzeugt wurde,

(2) Silan der allgemeinen Formel



wobei R einen einwertigen, gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest,

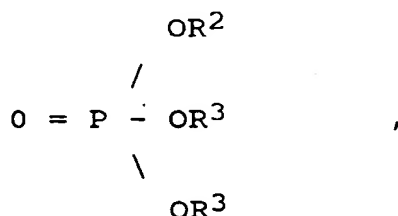
R¹ einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest, der gegebenenfalls halogeniert und/oder durch eine oder mehrere Gruppen der Formel -O-, -S-, -C(O)O-, -N=, -NR⁵- oder -SiR₂- unterbrochen ist, und

x 0 oder 1 bedeutet,

oder dessen Oligomer,

mit der Maßgabe, daß die Verwendung von Silanen, die spätestens bei der Vernetzung freiwerdende basische Stickstoffverbindungen erzeugen, in solchen Mengen, die über diejenigen Mengen hinausgehen, durch die die Phosphorsäureester (3) neutralisiert werden, ausgeschlossen sind, und

(3) Phosphorsäureester der allgemeinen Formel



wobei R^2 Wasserstoff oder einen leicht abspaltbaren Rest, vorzugsweise einen Rest der Formel $\text{SiR}_a^4 (\text{OR}^4)_{3-a}$ bedeutet, R^3 gleich oder verschieden ist und einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest, der gegebenenfalls halogeniert und/oder durch eine oder mehrere Gruppen der Formeln $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{N}=\text{}$, $-\text{NR}^5-$ oder $-\text{SiR}_2-$ unterbrochen ist, bedeutet oder

einen leicht abspaltbaren Rest, vorzugsweise einen Rest der Formel $\text{SiR}_a^4 (\text{OR}^4)_{3-a}$ bedeutet, oder die beiden Reste R^3 zusammen einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest, der gegebenenfalls halogeniert und/oder durch eine oder mehrere Gruppen der Formeln $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{N}=\text{}$, $-\text{NR}^5-$ oder $-\text{SiR}_2-$ unterbrochen ist, darstellen,

R^4 einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest, der gegebenenfalls halogeniert und/oder durch eine oder mehrere Gruppen der Formeln $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{N}=\text{}$, $-\text{NR}^5-$ oder $-\text{SiR}_2-$ unterbrochen ist,

R^5 Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest, der gegebenenfalls halogeniert und/oder durch eine oder mehrere Gruppen der Formeln $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{N}=\text{}$, $-\text{NR}^5-$ oder $-\text{SiR}_2-$ unterbrochen ist, und

a 0, 1, 2 oder 3 bedeutet,

mit der Maßgabe, daß einer der beiden Reste $-\text{OR}^3$ bis zu 50 Mol% durch Reste $-\text{OH}$ ersetzt sein kann.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von zu Elastomeren vernetzenden Massen durch Vermischen von

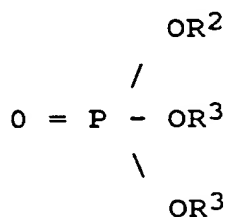
(1) kondensationsfähige Endgruppen aufweisendem Diorganopolysiloxan, das Mischpolymerisat aus aliphatische Mehrfachbindungen aufweisenden Monomeren enthält, das durch Mischpolymerisation von aliphatische Mehrfachbindungen aufweisenden Monomeren mittels freier Radikale in Gegenwart von Diorganopolysiloxan erzeugt wurde, mit

(2) Silan der allgemeinen Formel



wobei R , R^1 und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben, oder dessen Oligomer, mit der Maßgabe, daß die Verwendung von Silanen, die spätestens bei der Vernetzung freiwerdende basische Stickstoffverbindungen erzeugen, in solchen Mengen, die über diejenigen Mengen hinausgehen, durch die die Phosphorsäureester (3) neutralisiert werden, ausgeschlossen sind, und

(3) Phosphorsäureester der allgemeinen Formel



wobei R^2 und R^3 die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß einer der beiden Reste $-\text{OR}^3$ bis zu 50 Mol% durch Reste $-\text{OH}$ ersetzt sein kann,

sowie gegebenenfalls

(4) weiteren Stoffen.

Bei den erfindungsgemäßen Massen werden im Gegensatz zu den Massen von US-A 4,147,855 nur saure Phosphorsäureester eingesetzt, d.h. solche Phosphorsäureester, die eine an das Phosphoratom gebundene Hydroxylgruppe tragen oder eine leicht abspaltbare Gruppe aufweisen, vorzugsweise eine an das Phosphoratom gebundene Gruppe der Formel $\text{SiR}_a^4 (\text{OR}^4)_{3-a}$, wobei die SiOP -Bindung in Gegenwart von Wasser oder Alkohol hydrolysiert, und es erfolgt keine Neutralisation der sauren Phosphorsäureester, u.a. auch nicht durch den Bestandteil (2).

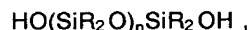
Beispiele für aliphatische Mehrfachbindungen aufweisende Monomere sind niedermolekulare ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Ethylen, Propylen und Butylen; Vinylhalogenide, wie Vinylfluorid und Vinylchlorid; Vinylester organischer Säuren, wie Vinylacetat und Vinylversat; Styrol und ringssubstituierte Styrole sowie andere aromatische Vinylverbindungen, wie Vinylpyridin und Vinylnaphthalin; (Meth)acrylsäure und Derivate von (Meth)acrylsäure, wie Salze, Ester, Amide und Nitril von (Meth)acrylsäure sowie Methacrolein; N-Vinylverbindungen, wie N-Vinylcarbazol, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam;

ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisende Siliciumverbindungen, wie Vinyltriethoxysilan und Methacryloxypropyltriethoxysilan; disubstituierte Ethylene vom Typ $\text{CH}_2 = \text{CX}_2$, wie Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid, Vinylidencyanid; schließlich disubstituierte Ethylene vom Typ $\text{CHX} = \text{CHX}$, wie Vinylencarbonat; wobei Styrol und n-Butylacrylat bevorzugte Beispiele sind.

Vorzugsweise wird als Bestandteil (1) kondensationsfähige Endgruppen aufweisendes Diorganopolysiloxan, das Mischpolymerisat aus Styrol und n-Butylacrylat enthält, das durch Mischpolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat mittels freier Radikale in Gegenwart von Diorganopolysiloxan erzeugt wurde, verwendet.

Kondensationsfähige Endgruppen aufweisendes Diorganopolysiloxan (1), das Mischpolymerisat aus aliphatische Mehrfachbindungen aufweisenden Monomeren, vorzugsweise Styrol und n-Butylacrylat, enthält, das durch Mischpolymerisation von aliphatische Mehrfachbindungen aufweisenden Monomeren, vorzugsweise Styrol und n-Butylacrylat, mittels freier Radikale in Gegenwart von Diorganopolysiloxan erzeugt wurde, sowie dessen Herstellung ist in US-A 3,555,109, US-A 3,776,875, US-A 3,631,087 und US-A 4,032,499 beschrieben.

Bei der Herstellung von Diorganopolysiloxan, das Mischpolymerisat aus aliphatische Mehrfachbindungen aufweisenden Monomeren, vorzugsweise Styrol und n-Butylacrylat, enthält, wird als Diorganopolysiloxan vorzugsweise solches der allgemeinen Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und n eine ganze Zahl mit einem Wert von 5 bis 2000, vorzugsweise 20 bis 200, bedeutet, eingesetzt.

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest und iso-Hexylreste; Heptylreste, wie der n-Heptylrest und iso-Heptylreste; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest und iso-Nonylreste; Decylreste, wie der n-Decylrest und iso-Decylreste; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest und iso-Dodecylreste; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest und iso-Octadecylreste; Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylrest, Ethylphenylreste, o-, m-, p-Vinylphenylreste und der Nonylphenylrest; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

Beispiele für halogenierte Kohlenwasserstoffreste R sind Halogenalkylreste, wie der 3-Chlor-n-propylrest, der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest.

Insbesondere wegen der leichteren Zugänglichkeit sind vorzugsweise mindestens 80 % der Anzahl der Reste R der Diorganopolysiloxaneinheiten Methylreste.

Vorzugsweise haben die Diorganopolysiloxane, in deren Gegenwart Mischpolymerisat aus aliphatische Mehrfachbindungen aufweisenden Monomeren, vorzugsweise Styrol und n-Butylacrylat, erzeugt wird, eine durchschnittliche Viskosität von 150 bis 6000 mPa·s bei 25 °C.

Vorzugsweise beträgt die Menge vom Diorganopolysiloxan 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Diorganopolysiloxan und Mischpolymerisat aus aliphatische Mehrfachbindungen aufweisenden Monomeren, vorzugsweise Styrol und n-Butylacrylat.

Vorzugsweise bestehen die Mischpolymerisate, die in Gegenwart vom Diorganopolysiloxan durch Mischpolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat mittels freier Radikale erzeugt wurden, zu 45 bis 75 Gew.-% aus sich von Styrol ableitenden Einheiten und zum Rest aus sich von n-Butylacrylat ableitenden Einheiten.

Vorzugsweise wird als Bestandteil (2) Silan der allgemeinen Formel



wobei R und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben, und R^1 einen einwertigen, gegebenenfalls durch ein Ethersauerstoffatom substituierten Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest, bedeutet,

oder dessen Oligomer verwendet.

Beispiele für Reste R^1 sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest und iso-Hexylreste; Heptylreste, wie der n-Heptylrest und iso-Heptylreste; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-

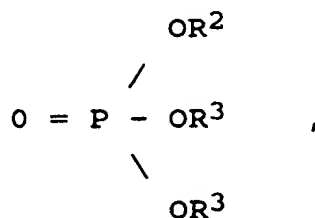
Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest. Bevorzugt ist der Methyl- und Ethylrest. Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R¹, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, sind der Methoxyethyl-, der Ethoxyethyl-, der Methoxy-n-propyl- und der Methoxy-iso-propylrest.

Die bei den erfindungsgemäßen Massen eingesetzten Vernetzer (2) können monomere Silane oder deren Oligomere sein, wobei die Oligomeren vorzugsweise einen SiO₂-Gehalt von 30 bis 40 Gew.-% aufweisen.

Beispiele für die bei den erfindungsgemäßen Massen eingesetzten Silane (2) oder deren Oligomere sind Methyltriethoxysilan, Tetraethoxysilan, Ethylpolysilikate, wie Tetraethylsilikat mit einem SiO₂-Gehalt von etwa 40 %, das beispielsweise bei der Fa. Wacker unter dem Handelsnamen "TES 40" erhältlich ist, Isopropylpolysilikate, n-Butylpolysilikate, Methylbutoxydiethoxysilan, Dimethyltetraethoxydisiloxan, Methyltris(methoxyethoxy)silan, Methyltris(methoxy-n-propoxy)silan und Methyltris(methoxy-iso-propoxy)silan.

Silane (2) oder deren Oligomere werden bei den erfindungsgemäßen Massen in Mengen von vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von (1) Diorganopolysiloxan, das Mischpolymerisat aus aliphatische Mehrfachbindungen aufweisenden Monomeren, vorzugsweise Styrol und n-Butylacrylat, enthält, eingesetzt.

Vorzugsweise wird als Bestandteil (3) Phosphorsäureester der allgemeinen Formel



wobei R² Wasserstoff oder einen Rest der Formel

SiR_a⁴ (OR⁴)_{3-a} bedeutet,

R³ gleich oder verschieden ist und einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest, der gegebenenfalls halogeniert und/oder durch eine oder mehrere Gruppen der Formeln -O-, -S-, -C(O)O-, -N=, -NR⁵- oder -SiR₂-, bevorzugt -O-, unterbrochen ist, bedeutet, oder einen Rest der Formel SiR_a⁴ (OR⁴)_{3-a} bedeutet, oder die beiden Reste R³ zusammen einen zweiwertigen

Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest, darstellen,

R⁴ einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest,

R⁵ Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest, und a 0, 1, 2 oder 3 bedeutet,

mit der Maßgabe, daß einer der beiden Reste -OR³ bis zu 50 Mol% durch Reste -OH ersetzt sein kann, verwendet.

Beispiele für Reste R³ sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest und iso-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest und iso-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest und iso-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest und iso-Decylrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest und iso-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest und iso-Octadecylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylreste, Ethylphenylreste, o-, m-, p-Vinylphenylreste, und der Nonylphenylrest; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α- und der β-Phenylethylrest.

Beispiele für halogenierte Kohlenwasserstoffreste R³ sind Halogenalkylreste, wie der 1,1,1-Trichlorethylrest.

Beispiele für die Kohlenwasserstoffreste R³ unterbrechende Gruppen sind

-O-, -O-CO-, -CO-O-, -S_y- (y = 1 bis 10), -N=, -NR⁵-,

-O-(SiR₂-O)_z- (z = 1 bis 100),

-O-SiR₂-S_y-SiR₂-O- (y = 1 bis 10),

-SiR₂-N=N-SiR₂- und

-NH-CO-O-.

Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R^3 , die durch eine oder mehrere Gruppen der Formeln $-O-$, $-S-$, $-C(O)O-$, $-N=$, $-NR^5$ - oder $-SiR^6-$ unterbrochen sind, sind solche der Formel $-[CH_2CH_2O]_vR^6$, $-[CH_2CH_2CH_2O]_vR^6$ und $-[CH_2CH(CH_3)O]_vR^6$, $-CH_2CH_2O[Si(CH_3)_2O]_wCH_2CH_2OH$, wobei v eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 10,

wobei w eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 20 und

R^5 Wasserstoff oder einen Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Acylrest bedeutet.

Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R^4 sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest und iso-Hexylreste; Heptylreste, wie der n-Heptylrest und iso-Heptylreste; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl- und Naphthylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylreste, Ethylphenylreste, o-, m-, p-Vinylphenylreste und der Nonylphenylrest; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

Als Rest R^4 ist der Methylrest bevorzugt und ein bevorzugtes Beispiel für den Rest der Formel $SiR^4_a(OR^4)_{3-a}$ ist der Trimethylsilylrest.

Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R^5 sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest und iso-Hexylreste; Heptylreste, wie der n-Heptylrest und iso-Heptylreste; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl- und Naphthylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylreste, Ethylphenylreste, o-, m-, p-Vinylphenylreste und der Nonylphenylrest; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

Als Rest R^5 ist Wasserstoff, der Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl- und Propylrest bevorzugt.

Beispiele für die bei den erfindungsgemäßen Massen eingesetzten Phosphorsäureester (3) sind

Bis-(2-ethylhexyl)-phosphat,

Tris-(trimethylsilyl)-phosphat,

der sekundäre Ester von Orthophosphorsäure mit Triethylenglykol-2-ethylhexyl-ether, nämlich der Formel $O=P(OH)[(OCH_2CH_2)_3OCH_2CH(CH_2CH_2)CH_2CH_2CH_2CH_3]_2$.

saure Phosphorsäureester von Epoxid-Harzen, wie in EP-A 358 096 beschrieben, sowie andere Phosphorsäureester, die im Handel erhältlich sind und deren Zusammensetzung wie deren Herstellung beispielsweise in Marlophor®, Präzisionstensiide, Hüls AG, Mai 1990, beschrieben ist.

Phosphorsäureester (3) werden bei den erfindungsgemäßen Massen in Mengen von vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von (1) Diorganopolysiloxan, das Mischpolymerisat aus aliphatische Mehrfachbindungen aufweisenden Monomeren, vorzugsweise Styrol und n-Butylacrylat, enthält, eingesetzt.

Zusätzlich zu (1) Diorganopolysiloxan, das Mischpolymerisat aus aliphatische Mehrfachbindungen aufweisenden Monomeren, vorzugsweise Styrol und n-Butylacrylat, enthält, Silan (2) oder dessen Oligomer und Phosphorsäureester (3) können bei den erfindungsgemäßen Massen noch weitere Stoffe (4) mitverwendet werden, die auch bisher bei der Herstellung von zu Elastomeren vernetzenden Massen mitverwendet werden konnten.

Für die weiteren Stoffe (4) gilt, daß die Verwendung von Stoffen (4), die spätestens bei der Vernetzung freiwerdende basische Verbindungen erzeugen, in solchen Mengen, die über diejenigen Mengen hinausgehen, durch die die Phosphorsäureester (3) neutralisiert werden, ausgeschlossen ist.

Beispiele für solche zusätzlichen mitverwendbaren Stoffe (4) sind nicht verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von bis zu ca. 50 m²/g, wie Calciumcarbonat, Gips, Dolomit, Bariumsulfat, Calciumsilikat, Diatomeenerde, Quarzmehl, Zirkoniumsilikat, Zeolithe, Metalloxidpulver, wie Aluminium- oder Zinkoxide bzw. deren Mischoxide, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Bornitrid, Glas-, Kohle- und Kunststoffpulver und Glas- und Kunststoffhohlkugeln; verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von mehr als 50 m²/g, wie pyrogen hergestellte Kieselsäure, gefällte Kieselsäure, Ruße, wie Furnace- und Acetylenruß und Silicium-Aluminium-Mischoxide großer BET-Oberfläche; und faserförmige Füllstoffe, wie Wollastonit, Asbest und Kunststoffasern. Die genannten Füllstoffe können hydrophobiert sein, beispielsweise durch die Behandlung mit längerkettigen Carbonsäuren, wie Stearinsäure, und/oder Organosilanen bzw. -siloxanen oder durch Verätherung von Hydroxylgruppen zu Alkoxygruppen. Es kann eine Art von Füllstoff, es kann auch ein Gemisch von mindestens zwei Füllstoffen eingesetzt werden. Füllstoffe werden in Mengen von vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von Diorganopolysiloxan (1), das Mischpolymerisat aus Styrol und n-Butylacrylat enthält, eingesetzt.

Weitere Beispiele für solche zusätzlich mitverwendbaren Stoffe (4) sind Verdünnungsmittel, wie Alkangemische, Benzine, verflüssigte Gase, wie Propan, Butan und Kohlensäure (CO₂); anorganische und organische Pigmente, wie Buntpigmente jeder Farbe, z.B. Eisenoxide und Phthalocyaninblau, Metalleffektpigmente, Perlglanzpigmente und Fluoreszenzpigmente und Unbuntpigmente, z.B. Titandioxide und Ruß; lösliche Farbstoffe; Rheologiehilfsmittel, wie Verdicker und Thixotropiemittel, z.B. blättchenförmige Silikate, die gegebenenfalls hydrophobiert sind, wie Talkum, Bentonite und Hektorite, pyrogen hergestellte Kieselsäuren, die gegebenenfalls hydrophobiert sind, Polyacrylsäurederivate, polyharnstoffverbindungen, Assoziativ-Verdicker, gefällte Calciumcarbonate, die gegebenenfalls hydrophobiert sind, hydrierte Rizinusöle, Carboxymethylcellulose und Stearate, wie Calciumstearat und Aluminiumstearat; Korrosionsinhibitoren; Korrosionsschutzpigmente und Metallpigmente, wie Zinkphosphate, Zinkstaub, Aluminiumpulver, Edelpulver, Kupferpulver und Ionenaustauscher; Alterungsschutzmittel; Lichtschutzmittel; Mittel zur Verbesserung der Haftung der aus den erfindungsgemäßen Massen hergestellten Elastomere auf den Unterlagen, auf denen die Elastomere erzeugt wurden.

Vorzugsweise wird bei den erfindungsgemäßen Massen (1) Diorganopolysiloxan, das Mischpolymerisat aus aliphatische Mehrfachbindungen aufweisenden Monomeren, vorzugsweise Styrol und n-Butylacrylat, enthält, in Form einer Dispersion in einem Verdünnungsmittel, in dem sich das das Mischpolymerisat enthaltende Diorganopolysiloxan (1) nicht löst, eingesetzt. Beispiele für solche Verdünnungsmittel sind Alkangemische, wie Benzine mit einem für die Applikation und Trocknung geeigneten Verdunstungsverhalten bzw. Siedebereich.

Verdünnungsmittel werden in Mengen von vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von (1) Diorganopolysiloxan, das Mischpolymerisat aus aliphatische Mehrfachbindungen aufweisenden Monomeren, vorzugsweise Styrol und n-Butylacrylat, enthält, eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Massen werden durch Vermischen der Bestandteile (1), (2) und (3) sowie gegebenenfalls zusätzlich mitverwendbarer Stoffe (4) hergestellt.

Bei den erfindungsgemäßen Massen handelt es sich vorzugsweise um solche, die mehr oder weniger unmittelbar vor ihrer endgültigen Formgebung durch Vermischen von mindestens zwei Komponenten bereit werden, also um sogenannte Zweikomponentensysteme oder Mehrkomponentensysteme. Bei den Zweikomponentensystemen können sich die Bestandteile (1) und (2) in der ersten Komponente und der Bestandteil (3) in der zweiten Komponente oder der Bestandteil (1) in der ersten Komponente und die Bestandteile (2) und (3) in der zweiten Komponente befinden, wobei letzteres bevorzugt ist. Die Bestandteile (1), (2) und (3) können auch getrennt voneinander als einzelne Komponenten vorliegen.

Die Vernetzung der erfindungsgemäßen Massen erfolgt vorzugsweise bei Raumtemperatur. Die Vernetzung der erfindungsgemäßen Massen kann bei normalem Wassergehalt der Luft erfolgen. Die Vernetzung kann, falls erwünscht, auch bei höheren oder niedrigeren Temperaturen als Raumtemperatur und/oder mittels den normalen Wassergehalt der Luft übersteigenden Konzentrationen von Wasser durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Massen eignen sich ausgezeichnet zur Herstellung von Beschichtungen. Beispiele für Unterlagen, auf denen die Beschichtungen aufgebracht werden, sind Holz, Metalle, mineralische Baustoffe, wie Zement und Beton, Kunststoffe, Keramiken und gebrannte Tone.

Das Auftragen der erfindungsgemäßen Massen auf die Unterlagen kann in beliebiger, für die Herstellung von Beschichtungen geeigneter und vielfach bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Streichen, Tauchen, Spritzen, Gießen, Fluten, Spachteln, Rollen oder Rakel-Beschichtung.

Zur Verbesserung der Haftung der aus den erfindungsgemäßen Massen hergestellten Elastomere auf den Unterlagen, auf denen die Elastomere erzeugt werden, können die erfindungsgemäßen Massen selbst einen Haftvermittler enthalten, beispielsweise Alkoxysilane mit reaktiven Gruppen, wie die Dicarbonsäureanhydridgruppe, Acryloxyalkylgruppe, Mercaptoalkylgruppe und Epoxyalkylgruppe, deren Oligomere oder Gemische von Alkoxysilanen und/oder deren Oligomeren, oder auf die zu beschichtenden Unterlagen wird vorher eine Grundierung aufgebracht. Beispiele für Grundierungen sind Alkoxysilane mit reaktiven Gruppen, wie die Dicarbonsäureanhydridgruppe, Acryloxyalkylgruppe, Mercaptoalkylgruppe, Epoxyalkylgruppe und Aminoalkylgruppe, deren Oligomere oder Gemische von Alkoxysilanen und/oder deren Oligomeren, Acrylat-Primer, wie silanhaltige Copolymere von (Meth)acrylsäureestern, beispielsweise käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen "Grundierung G 901" bei der Fa. Wacker-Chemie GmbH.

Beispiel 1:

a) In einem Polymerisationsgefäß mit einem Innendurchmesser von 312 mm und einer Höhe von 600 mm, das mit einem 200 Umdrehungen je Minute betriebenen Ankerrührer mit einer Breite von 295 mm

an der breitesten Stelle, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler ausgestattet ist, wurde unter Stickstoff ein Gemisch aus 5,2 kg (50 Mol) Styrol, 4,2 kg (33 Mol) n-Butylacrylat, 4,04 kg in den endständigen Einheiten je eine Si-gebundene Hydroxylgruppe aufweisendes Dimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 430 mPa·s bei 25 °C, 0,8 kg Wasser und 0,141 kg 1,1-Di-tert.-butylperoxy-3,3,5-trimethylcyclohexan mittels eines bei 100 °C gehaltenen Wasserdampf-Mantels sieben Stunden erwärmt. Zur Entfernung von nichtumgesetzten Monomeren und von Wasser wurde zunächst bei 100 °C bis 130 °C Stickstoff durch das Reaktionsgemisch geblasen und dann das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei 16 mbar (abs.) auf 130 °C erwärmt. Das so erhaltene Diorganopolysiloxan, das Mischpolymerisat aus Styrol und n-Butylacrylat enthält, das durch Mischpolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat mittels freier Radikale in Gegenwart von Diorganopolysiloxan erzeugt wurde, hat eine Bruttozusammensetzung von 30 % Dimethylpolysiloxan, 31,5 % sich von n-Butylacrylat ableitenden Einheiten und 38,5 % sich von Styrol ableitenden Einheiten.

b) 1260 g des Diorganopolysiloxans, das Mischpolymerisat aus Styrol und n-Butylacrylat enthält und dessen Herstellung oben unter a) beschrieben wurde, wurden zu einer Mischung aus 100 g eines Alkangemisches mit einem Siedebereich von 140 bis 165 °C, 30 g einer pyrogenen Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 200 m²/g (käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen "HDK N 20" bei der Fa. Wacker-Chemie GmbH) und 7,0 g einer hydrophoben, pyrogenen Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 150 m²/g (käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen "HDK H 15" bei der Fa. Wacker-Chemie GmbH) zugegeben. Die so erhaltene Mischung wurde dann mit weiteren 603 g eines Alkangemisches mit einem Siedebereich von 140 bis 165 °C verdünnt.

c) 20,0 g der Mischung, dessen Herstellung oben unter b) beschrieben wurde, wurden mit 5,0 g eines Alkangemisches mit einem Siedebereich von 140 bis 165 °C verdünnt. Zu dieser Mischung wurde dann eine Mischung aus 1,8 g eines Tetraethylsilikats mit einem SiO₂-Gehalt von 34 % und 0,8 g Bis-(2-ethylhexyl)-phosphat gegeben. Die so erhaltene Mischung wurde mit einer Rakel in einer Schichtdicke von 100 µm auf einer glatten Unterlage aufgetragen und 2 bis 3 Tage bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Die Prüfung der Reißdehnung, der Reißfestigkeit und des Spannungswertes bei 100 % Dehnung erfolgte nach DIN 53 504 mit Normstab S 3 A. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Vergleichsversuch 1:

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 c) wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 13,2 g eines in den endständigen Einheiten je eine Si-gebundene Hydroxylgruppe aufweisenden Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 6 000 mPa·s bei 23 °C anstelle der 20 g Mischung, die Dimethylpolysiloxan, das Mischpolymerisat aus Styrol und n-Butylacrylat aufweist, enthält, und 7,8 g anstelle der 5,0 g eines Alkangemisches mit einem Siedebereich von 140 bis 165 °C eingesetzt wurden. Die mechanischen Eigenschaften des Elastomers wurden, wie in Beispiel 1 c) beschrieben, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

	Beispiel 1	Vergleichsversuch 1
Reißdehnung [%]	200	110
Reißfestigkeit [N/mm ²]	8,28	0,97
Spannungswert bei 100 % Dehnung [N/mm ²]	5,06	0,48

Beispiel 2:

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 c) wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 0,2 g Tris-(trimethylsilyl)-phosphat anstelle der 0,8 g Bis-(2-ethylhexyl)-phosphat eingesetzt wurden. Die mechanischen Eigenschaften des Elastomers wurden, wie in Beispiel 1 c) beschrieben, bestimmt. Die Ergebnisse wurden in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Vergleichsversuch 2:

Die Arbeitsweise von Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 13,2 g eines in den endständigen Einheiten je eine Si-gebundene Hydroxylgruppe aufweisenden Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 6 000 mPa·s bei 23 °C anstelle der 20 g Mischung, die Dimethylpolysiloxan, das Mischpolymerisat aus Styrol und n-Butylacrylat aufweist, enthält, und 7,8 g anstelle der 5,0 g eines Alkangemisches mit einem Siedebereich von 140 bis 165 °C eingesetzt wurden. Die Mischung wurde, wie in Beispiel 1 c) beschrieben, mit einer Rakel in einer Schichtdicke von 100 µm auf einer glatten Unterlage aufgetragen und 2 bis 3 Tage bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Die Beschichtung war klebrig, so daß keine mechanischen Eigenschaften bestimmt werden konnten.

Tabelle 2

	Beispiel 2	Vergleichsversuch 2
Reißdehnung [%]	119	n.b.
Reißfestigkeit [N/mm ²]	7,76	n.b.
Spannungswert bei 100 % Dehnung [N/mm ²]	5,00	n.b.
n.b. = nicht bestimmbar		

Beispiel 3:

Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 0,8 g des sekundären Esters von Orthophosphorsäure mit Triethylenglykol-2-ethylhexylether (käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen "Marlophor FC-Säure" bei der Hüls AG) anstelle 0,8 g Bis-(2-ethylhexyl)-phosphat eingesetzt wurden und daß die Schichtdicke 120 µm anstelle 100 µm betrug. Die mechanischen Eigenschaften des Elastomers wurden, wie in Beispiel 1 c) beschrieben, bestimmt. Die Ergebnisse wurden in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Vergleichsversuch 3:

Die Arbeitsweise von Beispiel 3 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 13,2 g eines in den endständigen Einheiten je eine Si-gebundene Hydroxylgruppe aufweisenden Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 6 000 mPa·s bei 23 °C anstelle der 20 g Mischung, die Dimethylpolysiloxan, das Mischpolymerisat aus Styrol und n-Butylacrylat aufweist, enthält, und 7,8 g anstelle der 5,0 g eines Alkangemisches mit einem Siedebereich von 140 bis 165 °C eingesetzt wurden.

Die mechanischen Eigenschaften des Elastomers wurden, wie in Beispiel 1 c) beschrieben, bestimmt. Die Ergebnisse wurden in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

	Beispiel 3	Vergleichsversuch 3
Reißdehnung [%]	244	196
Reißfestigkeit [N/mm ²]	8,15	0,46
Spannungswert bei 100 % Dehnung [N/mm ²]	5,49	0,26

Beispiel 4:

Analog der in Beispiel 1 a) beschriebenen Herstellung wurde ein Diorganopolysiloxan, das Mischpolymerisat aus Styrol und n-Butylacrylat enthält, das durch Mischpolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat mittels freier Radikale in Gegenwart von Diorganopolysiloxan erzeugt wurde, erhalten, das eine Bruttozusammensetzung von 40 % Dimethylpolysiloxan, 33 % sich von n-Butylacrylat ableitenden Einheiten und 27 % sich von Styrol ableitenden Einheiten hat. Es wurde eine Mischung analog Beispiel 1 b) hergestellt. 20 g dieser Mischung wurden mit 5 g eines Alkangemisches mit einem Siedebereich von 140 bis 165 °C

verdünnt. Zu dieser Mischung wurde dann eine Mischung aus 1,8 g eines Tetraethylsilikats mit einem SiO₂-Gehalt von 34 % und 0,8 g Bis(2-ethylhexyl)-phosphat gegeben. Die so erhaltene Mischung wurde mit einer Rakel in einer Schichtdicke von 100 µm auf einer glatten Unterlage aufgetragen und 2 bis 3 Tage bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Die mechanischen Eigenschaften wurden, wie in Beispiel 1 c) beschrieben, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

	Beispiel 4
Reißdehnung [%]	248
Reißfestigkeit [N/mm ²]	6,27
Spannungswert bei 100 % Dehnung [N/mm ²]	2,23

Beispiel 5:

Die Arbeitsweise von Beispiel 4 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 0,2 g Tris-(trimethylsilyl)-phosphat anstelle von 0,8 g Bis-(2-ethylhexyl)-phosphat eingesetzt wurden. Die mechanischen Eigenschaften des Elastomers wurden, wie in Beispiel 1 c) beschrieben, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

	Beispiel 5
Reißdehnung [%]	333
Reißfestigkeit [N/mm ²]	6,87
Spannungswert bei 100 % Dehnung [N/mm ²]	2,52

Patentansprüche**1. Zu Elastomeren vernetzende Massen, enthaltend**

(1) kondensationsfähige Endgruppen aufweisendes Diorganopolysiloxan, das Mischpolymerisat aus aliphatische Mehrfachbindungen aufweisenden Monomeren enthält, das durch Mischpolymerisation von aliphatische Mehrfachbindungen aufweisenden Monomeren mittels freier Radikale in Gegenwart von Diorganopolysiloxan erzeugt wurde,

(2) Silan der allgemeinen Formel



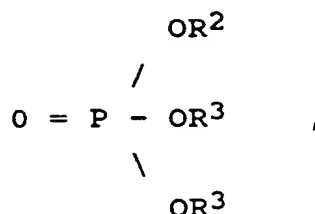
wobei R einen einwertigen, gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffrest,

R¹ einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls halogeniert und/oder durch eine oder mehrere Gruppen der Formeln -O-, -S-, -C(O)O-, -N=, -NR⁵- oder -SiR₂- unterbrochen ist, und x 0 oder 1 bedeutet,

oder dessen Oligomer,

mit der Maßgabe, daß die Verwendung von Silanen, die spätestens bei der Vernetzung freiwerdende basische Stickstoffverbindungen erzeugen, in solchen Mengen, die über diejenigen Mengen hinausgehen, durch die die Phosphorsäureester (3) neutralisiert werden, ausgeschlossen sind, und

(3) Phosphorsäureester der allgemeinen Formel



wobei R^2 Wasserstoff oder einen leicht abspaltbaren Rest bedeutet,

R^3 gleich oder verschieden ist und einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls halogeniert und/oder durch eine oder mehrere Gruppen der Formeln $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{N}=\text{}$, $-\text{NR}^5-$ oder $-\text{SiR}_2-$ unterbrochen ist, oder einen leicht abspaltbaren Rest bedeutet, oder die beiden Reste R^3 zusammen einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls halogeniert und/oder durch eine oder mehrere Gruppen der Formeln $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{N}=\text{}$, $-\text{NR}^5-$ oder $-\text{SiR}_2-$ unterbrochen ist, darstellen, und

R^5 Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls halogeniert und/oder durch eine oder mehrere Gruppen der Formel $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{N}=\text{}$, $-\text{NR}^5-$ oder $-\text{SiR}_2-$ unterbrochen ist,

bedeutet,

mit der Maßgabe, daß einer der beiden Reste $-\text{OR}^3$ bis zu 50 Mol% durch Reste $-\text{OH}$ ersetzt sein kann.

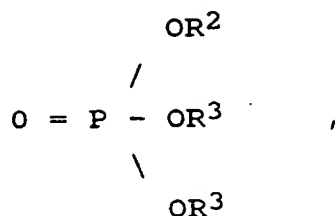
2. Massen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Bestandteil (1) die Menge des Diorganopolysiloxanes 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Diorganopolysiloxan und Mischpolymerisat aus aliphatische Mehrfachbindungen aufweisenden Monomeren, beträgt.
3. Massen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Bestandteil (1) kondensationsfähige Endgruppen aufweisendes Diorganopolysiloxan, das Mischpolymerisat aus Styrol und n-Butylacrylat enthält, das durch Mischpolymerisation von Styrol und n-Butylacrylat mittels freier Radikale in Gegenwart von Diorganopolysiloxan erzeugt wurde, verwendet wird.
4. Massen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Bestandteil (1) das Mischpolymerisat zu 45 bis 75 Gew.-% aus sich von Styrol ableitenden Einheiten und zum Rest aus sich von n-Butylacrylat ableitenden Einheiten besteht.
5. Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Bestandteil (2) Silan der allgemeinen Formel



wobei R einen einwertigen, gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffrest,

R^1 einen einwertigen, gegebenenfalls durch ein Ethersauerstoffatom substituierten Kohlenwasserstoffrest und x 0 oder 1 bedeutet, oder dessen Oligomer verwendet wird.

6. Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Bestandteil (3) Phosphorsäureester der allgemeinen Formel



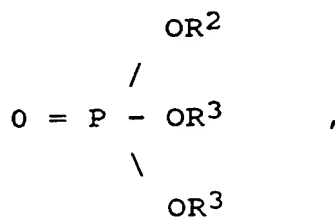
wobei R^2 Wasserstoff oder einen Rest der Formel $\text{SiR}_a^4 (\text{OR}^4)_{3-a}$ bedeutet,
 R^3 gleich oder verschieden ist und einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls halogeniert und/oder durch eine oder mehrere Gruppen der Formeln $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{N}=\text{}$, $-\text{NR}^5-$ oder $-\text{SiR}_2-$ unterbrochen ist, oder einen Rest der Formel $\text{SiR}_a^4 (\text{OR}^4)_{3-a}$ bedeutet, oder die beiden Reste R^3 zusammen einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest darstellen,
 R^4 einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest,
 R^5 Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest und
 a 0, 1, 2 oder 3 bedeutet,
mit der Maßgabe, daß einer der beiden Reste $-\text{OR}^3$ bis zu 50 Mol% durch Reste $-\text{OH}$ ersetzt sein kann, verwendet wird.

7. Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß (1) Diorganopolysiloxan, das Mischpolymerisat aus aliphatische Mehrfachbindungen aufweisenden Monomeren enthält, in Form einer Dispersion eingesetzt wird.

8. Verfahren zur Herstellung von zu Elastomeren vernetzenden Massen durch Vermischen von
(1) kondensationsfähige Endgruppen aufweisendem Diorganopolysiloxan, das Mischpolymerisat aus aliphatische Mehrfachbindungen aufweisenden Monomeren enthält, das durch Mischpolymerisation von aliphatische Mehrfachbindungen aufweisenden Monomeren mittels freier Radikale in Gegenwart von Diorganopolysiloxan erzeugt wurde, mit
(2) Silan der allgemeinen Formel



wobei R einen einwertigen, gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffrest,
 R^1 einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls halogeniert und/oder durch eine oder mehrere Gruppen der Formeln $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{N}=\text{}$, $-\text{NR}^5-$ oder $-\text{SiR}_2-$ unterbrochen ist, und
 x 0 oder 1 bedeutet,
oder dessen Oligomer,
mit der Maßgabe, daß die Verwendung von Silanen, die spätestens bei der Vernetzung freiwerdende basische Stickstoffverbindungen erzeugen, in solchen Mengen, die über diejenigen Mengen hinausgehen, durch die die Phosphorsäureester (3) neutralisiert werden, ausgeschlossen sind, und
(3) Phosphorsäureester der allgemeinen Formel



wobei R^2 Wasserstoff oder einen leicht abspaltbaren Rest bedeutet,
 R^3 gleich oder verschieden ist und einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls halogeniert und/oder durch eine oder mehrere Gruppen der Formeln $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{N}=\text{}$, $-\text{NR}^5-$ oder $-\text{SiR}_2-$ unterbrochen ist, oder einen leicht abspaltbaren Rest bedeutet, oder die beiden Reste

R³ zusammen einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls halogeniert und/oder durch eine oder mehrere Gruppen der Formeln -O-, -S-, -C(O)O-, -N=, -NR⁵- oder -SiR₂- unterbrochen ist, darstellen, und

R⁵ Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls halogeniert und/oder durch eine oder mehrere Gruppen der Formel -O-, -S-, -C(O)O-, -N=, -NR⁵- oder -SiR₂- unterbrochen ist, bedeutet,

mit der Maßgabe, daß einer der beiden Reste -OR³ bis zu 50 Mol% durch Reste -OH ersetzt sein kann,

sowie gegebenenfalls

(4) weiteren Stoffen.

9. Verwendung der Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Beschichtungen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 1224

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	FR-A-2 023 437 (STAUFFER-WACKER SILICONE CORPORATION) * Ansprüche 1,4 * * Seite 6, Zeile 29 - Seite 7, Zeile 6 * * Seite 10, Zeile 24 - Zeile 31 * ---	1	C08K5/521 C09D183/10 C08L83/04 C09D183/04
X	FR-A-2 121 133 (STAUFFER-WACKER SILICONE CORPORATION) * Ansprüche 4-6 * * Seite 4, Zeile 30 - Zeile 37 * * Seite 11, Zeile 20 - Zeile 33 * ---	1	
Y	EP-A-0 284 085 (WACKER-CHEMIE G.M.B.H.) * Anspruch 1 * * Seite 2, Zeile 49 - Seite 3, Zeile 55 * ---	1	
D,Y	EP-A-0 246 651 (TORAY SILICONE COMPANY) * Anspruch 1 * * Seite 4, Zeile 27 - Zeile 55 * ---	1	
Y	US-A-4 244 911 (MITSUO ISHIZAKA) * Anspruch 1 * * Spalte 3, Zeile 14 - Spalte 4, Zeile 16 * ---	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) C08K C08L C09D
Y	US-A-4 745 144 (KUNIO ITOH) * Anspruch 1 * * Spalte 3, Zeile 15 - Zeile 56 * * Spalte 4, Zeile 38 - Zeile 56 * ---	1	
D,A	FR-A-2 372 203 (WACKER CHEMIE G.M.B.H.) * Ansprüche 1-3 * * Seite 10, Zeile 28 - Zeile 37 * ---	1	
A	GB-A-989 409 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) * Ansprüche 1,6 * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 26. April 1994	Prüfer Depijper, R
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	